

Rec'd PCT/PTO 06 JAN 2005

PCT/DE03/02502

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/520534

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 19 SEP 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 33 849.3

Anmeldetag:

22. Juli 2002

Anmelder/Inhaber:

Infineon Technologies AG, München/DE

Bezeichnung:

Polymerisierbare Zusammensetzung, Polymer,
Resist und Lithographieverfahren

IPC:

G 03 F, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. August 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

A 9161
06/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

1

Beschreibung

Polymerisierbare Zusammensetzung, Polymer, Resist und Lithographieverfahren.

5

Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Zusammensetzung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Polymer nach Anspruch 6, einen Resist nach Anspruch 7 und ein Lithographieverfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 11.

10

Fotomasken, wie sie in der Halbleiterlithographie eingesetzt werden bestehen derzeit zumeist aus einer transparenten Quarzglasplatte, auf die eine strukturierte, nicht transparente Chromschicht aufgebracht ist (COG: Chrome on Glas). Im Herstellungsprozess verwendet man dazu sogenannte Maskenblanks; das sind Quarzglasplatten, die flächig mit einer derzeit ca. 30 bis 100 nm dicken durchgehenden Chromschicht bedeckt sind.

15

Diese Maskenblanks werden mit einem licht- bzw. elektronenempfindlichen Fotolack (Resist) belackt und z.B. mittels Laser- oder Elektronenstrahlschreiber ganz gezielt mit einem beliebigen Layout beschrieben. Anschließend wird die Fotolackschicht entwickelt und der Fotolack im Falle des Positivresists an den vorher beschriebenen Stellen entfernt. Im Falle eines Negativresists wird der Lack dagegen an den unbelichteten Stellen entfernt.

20

Es resultiert ein reliefartiges Abbild der vorher geschriebenen Struktur im Fotolack; der Fotolack schützt die Chromschicht nun an definierten Stellen (je nach Resistsystem die vorher belichteten oder unbelichteten), wogegen das Chrom zwischen diesen Stellen freiliegt und gezielt weiterbehandelt werden kann.

30

35

Die Weiterbehandlung ist in der Maskenherstellung eine gezielte Entfernung der Chromschicht durch Plasmaätzung. Die

1

Beschreibung

Polymerisierbare Zusammensetzung, Polymer, Resist und Lithographieverfahren.

5

Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Zusammensetzung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Polymer nach Anspruch 6, einen Resist nach Anspruch 7 und ein Lithographieverfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 11.

10

Fotomasken, wie sie in der Halbleiterlithographie eingesetzt werden bestehen derzeit zumeist aus einer transparenten Quarzglasplatte, auf die eine strukturierte, nicht transparente Chromschicht aufgebracht ist (COG: Chrome on Glas). Im Herstellungsprozess verwendet man dazu sogenannte Maskenblanks; das sind Quarzglasplatten, die flächig mit einer derzeit ca. 30 bis 100 nm dicken durchgehenden Chromschicht bedeckt sind.

20

Diese Maskenblanks werden mit einem licht- bzw. elektronenempfindlichen Fotolack (Resist) belackt und z.B. mittels Laser- oder Elektronenstrahlenschreiber ganz gezielt mit einem beliebigen Layout beschrieben. Anschließend wird die Fotolackschicht entwickelt und der Fotolack im Falle des Positivresists an den vorher beschriebenen Stellen entfernt. Im Falle eines Negativresists wird der Lack dagegen an den unbelichteten Stellen entfernt.

30

Es resultiert ein reliefartiges Abbild der vorher geschriebenen Struktur im Fotolack; der Fotolack schützt die Chromschicht nun an definierten Stellen (je nach Resistsystem die vorher belichteten oder unbelichteten), wogegen das Chrom zwischen diesen Stellen freiliegt und gezielt weiterbehandelt werden kann.

35

Die Weiterbehandlung ist in der Maskenherstellung eine gezielte Entfernung der Chromschicht durch Plasmaätzung. Die

zuvor im Resist erzeugte Struktur wird hierbei in die Chromschicht übertragen, indem das freiliegende (nicht durch Resist geschützte) Chrom in einem reaktiven Ionenplasma, bestehend z.B. aus einer Chlor/Sauerstoff-Gasmischung, entfernt wird.

Das Problem hierbei ist allerdings, dass für eine ausreichende Entfernbarekeit des Chroms in die Gasphase mit hohen Sauerstoffanteilen im Plasma gearbeitet werden muss. Das Chrom muss dabei in leicht flüchtige Chromoxide bzw. Chrom-Halogenoxide überführt werden, um letztendlich effektiv entfernt werden zu können. Dieser hohe Sauerstoffanteil greift allerdings den auf dem Chrom befindlichen Fotolack sehr stark an, so dass dieser auch insbesondere lateral sukzessive entfernt wird. Auf dem Chrom befindliche Resistlinien werden während des Ätzens z.B. pro Kante um Werte von ca. 30 bis 60 nm „geschrumpft“. Diese verkleinerte Geometrie wird auch auf die Chromschicht übertragen, so dass nach dem Ätzprozess die Originalgetreueheit der Chromstrukturen (im Vergleich zur theoretischen Layoutstruktur) nicht gewährleistet ist. Als häufig auftretende Daumenregel treten pro Strukturkante derzeit ca. 50 nm Verlust (Überätzung) auf; was gleichbedeutend ist, dass Strukturlinien grundsätzlich nach Ätzen ca. 100 nm schmaler sind als laut theoretischem Layout vorgesehen.

Bei den bisher geforderten Zielstrukturgrößen (Strukturdimensionen größer gleich $0,25\mu\text{m}$) konnte dieser Ätzverlust u.U. noch toleriert werden, da der Verlust an der Maßhaltigkeit bereits im Design durch ein verändertes Schreiberlayout korrigiert wurde, indem bereits bei der Strukturierung der Fotolackschicht zu erzeugende Gräben 100nm schmaler bzw. zu erzeugende Linien 100nm breiter geschrieben wurden. Durch diesen Schreibvorhalt konnte der Ätzverlust bereits im Vorfeld ausgeglichen werden.

Nicht mehr tolerabel ist dieser Schreibvorhalt allerdings bei der Herstellung von Masken mit Strukturdimensionen von weniger $0,25\mu\text{m}$, insbesondere ab der Technologie-Generation für 70nm Strukturen.

5

Zwar arbeitet man hier immer noch nach dem Prinzip der 4x Reduktion, d.h. die Strukturen auf der Maske dürfen noch vier Mal so groß sein, als sie später auf dem Wafer abgebildet werden, aber insbesondere die nichtabzubildenden optischen

10 Hilfsstrukturen auf der Maske (Optical Proximity Correction features (OPC)) erreichen hier bereits eine Größendimension, die mit den dann verfügbaren Maskenscheiben (Laser- oder Elektronenschreibverfahren) nicht mehr realisiert werden kann. Die OPC-Zusatzstrukturen haben z.B. bereits in sehr
15 naher Zukunft Dimensionen von 100nm und weniger und müssen in definiertem Abstand von den Hauptstrukturen auf der Maske sein. Bei diesen feinen Strukturdimensionen ist eine Vorabkorrektur des Layouts (Strukturvorhalt) nicht mehr möglich, da z.B. bei einem Sollabstand von 100 nm und
20 gleichzeitigem Soll-Strukturvorhalt von jeweils 50 nm pro Kante die Strukturen schon im Layout zu einer einzigen zusammenfallen würden. Selbst wenn dies bei einem unkritischeren Abstand von z.B. 150 nm noch nicht der Fall sein sollte, würde derzeit aber kein Resist den bleibenden Abstand von 50nm, auflösen.

Einzigste Möglichkeit zur Lösung dieses Problems: Der Ätzverlust muss drastisch reduziert werden (Target-Wert: Ätzverlust = Null).

30

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Resist und ein Elektronenschreibverfahren zu schaffen, mit dem der Ätzverlust reduziert werden kann..

35 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Resist mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Gegenstand des Anspruchs 1 ist ein Monomer eines Resists, welches das Problem des Chrom-Ätzverlustes durch eine deutlich erhöhte Ätzstabilität gegenüber den in der Maskenherstellung verwendeten Chlor/Sauerstoff-Plasmen löst.

5

Die Erfindung löst das Problem, indem ein spezielles Monomer verwendet wird, mit dem Resist mit stark erhöhter Stabilität gegenüber den eingesetzten Ätzplasmen eingesetzt wird. Gegenüber allen bisher beim Maskenschreiben

10

üblicherweise eingesetzten Lacksystemen enthält der vorgeschlagene Fotolack chemisch eingebundenes Silizium.

15

Daraus resultiert überraschenderweise gegenüber allen anderen kommerziellen Lacken eine deutlich erhöhte Ätzstabilität im abschließenden Chromätzprozess. Das Silizium wird im stark sauerstoffhaltigen Ätzplasma aufoxidiert zu nichtflüchtigem Siliziumdioxid, was den lateralen Resistschwund sehr stark einschränkt bzw. verhindert.

20

Durch die sehr stark erhöhte Ätzstabilität wird der Resist- und Chromätzverlust auf nahezu Null eingeschränkt, was bedeutet, dass im Elektronenstrahl-Schreibprozess kein Strukturvorhalt mehr geschrieben werden muss. Dadurch sind die Anforderungen an das Maskenschreiberauflösungsvermögen soweit reduziert, dass mit den Maskenschreibern die zukünftigen Technologiegenerationen der 70 und 50 nm Masken bewältigt werden können. Ohne die Reduzierung des Chromätzverlustes würden auch die zukünftigen Geräte aufgrund der immer noch vorhandenen Auflösungsbegrenzung diese Technologienodes überhaupt nicht bewältigen können.

30

Die Verwendung des vorgeschlagenen Fotolackes erfordert für die Produktion keinen zusätzlichen Aufwand oder Geräte; es findet exakt die gleiche Prozessierung statt wie bereits bei den seit einigen Jahren eingesetzten bisherigen Fotolacksystemen.

35

Im folgenden werden zwei vorteilhafte Monomere beschrieben, mit denen ein erfindungsgemäßer Resist herstellbar ist. Die erste Ausführungsform ist in Fig. 1, die zweite in Fig. 2 dargestellt. Dabei werden folgende Reste verwendet.

5

R_1, R_2, R_3 : H oder Alkylreste (vorzugsweise H oder Methylreste)

10

R_4, R_5 : Alkylreste (vorzugsweise Methylreste), oder weitere Siliziumeinheiten, z.B. Siloxaneinheiten

R_6 : Alkylrest (vorzugsweise tert-Butylrestrest)

R_7 : H oder Alkylrest (vorzugsweise Methylrest)

15

Diese Monomere können zum Beispiel durch radikalische Polymerisation mit sich selbst oder zusammen mit anderen Monomeren (z.B. Maleinsäureanhydrid, Styrol, p-Hydroxystyrol, Methacrylsäure o.a.) einfach polymerisiert werden und somit als Grundkomponente in erfindungsgemäßen Resists eingesetzt werden.

20

Durch die Erhöhung des Siliziumanteils im Polymer wird die Verbesserung der Masshaltigkeit der Lackschicht erreicht. Es kann damit gerechnet werden, dass der Siliziumanteil zwischen 5-25 Gew-% in Abhängigkeit vom verwendeten Monomer liegt.

Eine typische Resistmischung kann z.B. bestehen aus:

30

70-98% Lösungsmittel (Methoxypropylacetat, Ethylacetat, Ethyllactat, Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton, Methylethylketon, o.a.)

2-30% polymerisierbare Polymere,

35

0,1-10% Photosäurebildner (z.B. Crivello-Salze, Triphenylsulfoniumsulfonate, Diphenyliodoniumsulfonate, Phthalimidosulfonate, ortho-Nitrobenzylsulfonate, o.a.)

Erfindungsgemäß ist der Resist in einem Laser- oder Elektronenstrahlolithographieverfahren verwendbar.

5 Dabei wird zunächst ein Maskenblank mit der erfindungsgemäßen Resistlösung belackt. Anschließend erfolgt das Beschreiben des Resists mit einem Laser- und / oder Elektronenstrahlschreiber. Nachfolgend kann, muss aber nicht ein Heizschritt durchgeführt werden. Der beschriebene Resist wird dann mit einem wässrig alkalischen Entwicklermedium
10 (z.B. 2,38%ige wässrige Tetramethylammoniumhydroxidlösung, Standard TMAH-Entwickler) entwickelt. Abschließend wird z.B. mit einem reaktiven Ionenplasma (RIE) der Maskenblank mit einer Chlor/Sauerstoff-Gasmischung trockengeätzt. Dabei wird die Chromschicht geätzt; der Fotolack bleibt dabei weitgehend
15 unangegriffen. Damit wird die gleiche Struktur in das Chrom übertragen, die ursprünglich in den Resist geschrieben wurde.

Ausführungsbeispiel der Erfindung

20 Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel unter Verwendung des Monomers gemäß Fig. 1 beschrieben.

50 mmol Allyl-Dimethyl-Chlorsilan werden in 250 ml Diethylether gelöst und unter starkem Rühren im Verlauf von 1h mit 250 ml Wasser versetzt und anschließend 1h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt.

Über einen Scheidetrichter wird die etherische Phase abgetrennt und 24h über Calciumchlorid getrocknet. Es wird
30 abfiltriert und das Filtrat innerhalb von 1h in eine eisgekühlte Lösung aus 50 mmol Pyrokohlensäurediäthylester in wasserfreiem Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wird 3 Mal gründlich mit Wasser ausgeschüttelt, anschließend in einem Scheidetrichter die organische Phase abgetrennt und
35 wiederum 24h über Calciumchlorid getrocknet. Abrotieren des Diethylesters ergab das Produkt mit starken Verunreinigungen als gelbliche Flüssigkeit.

Löst man diese Flüssigkeit in 100 ml Methylethylketon, erhitzt zum Sieden und tropft dann innerhalb 2 h eine Mischung aus 50mmol Maleinsäureanhydrid, 5mmol

- 5 Azoisobutyronitril und 100 ml Methylethylketon dazu, so polymerisiert die Mischung und ergibt nach Abkühlung und Eintropfen in 2 l Wasser ein fast farbloses Polymer, welches abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet wird.

10

Dieses Polymer kann als Basiskomponente zur Abmischung von Resist verwendet werden.

15

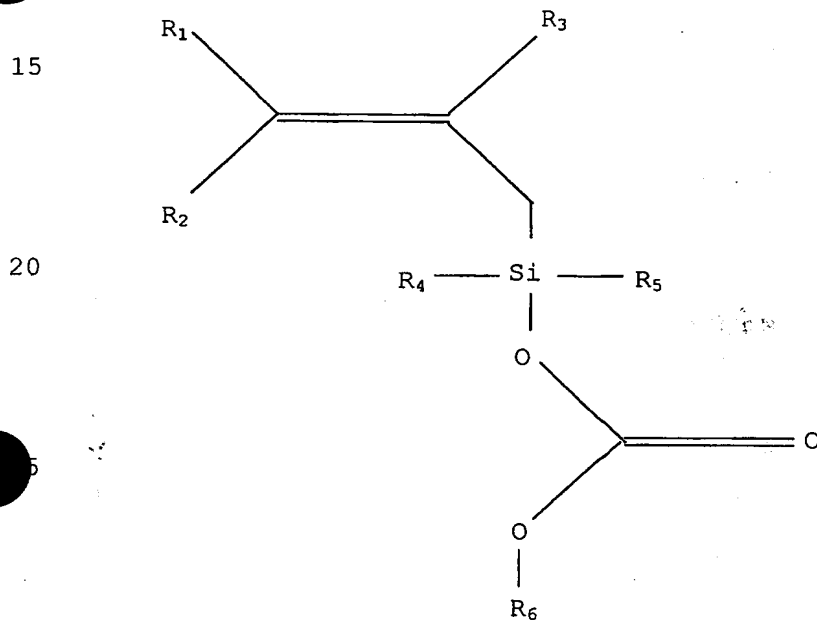
Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von der erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzung, dem Polymer, dem Resist und dem Lithographieverfahren auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

20

Patentansprüche

1. Polymerisierbare Zusammensetzung zur Herstellung eines
5 Resists, enthaltend mindestens ein ungesättigtes,
polymerisierbares Monomer mit mindestens einem Siliziumatom
und mindestens einer Carbonylgruppe.

2. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet, dass
ein Monomer durch folgende allgemeine Formel (I)
gekennzeichnet ist:



30 worin bedeuten:

R₁, R₂, R₃: H oder Alkylreste, insbesondere Methylreste

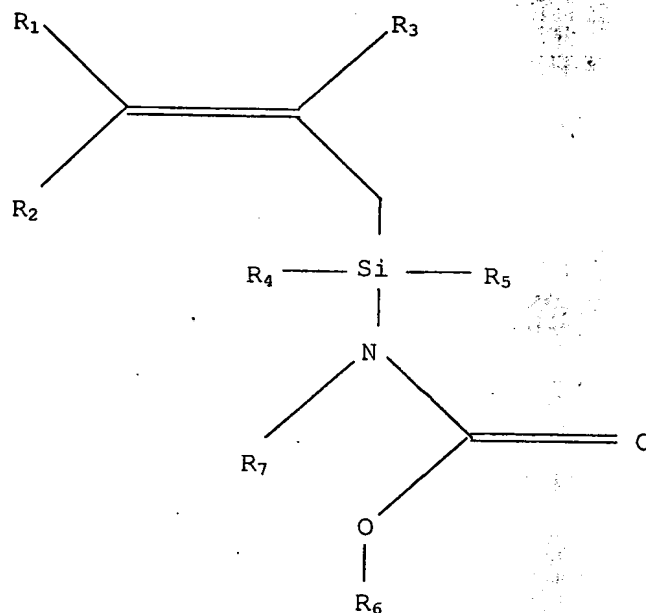
R₄, R₅ : Alkylreste, insbesondere Methylreste, weitere
Siliziumeinheiten, z.B. Siloxane

35 R₆ : Alkylrest, insbesondere tert-Butylrest

wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ gleich oder verschieden sein

können.

3. Polymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Monomer durch folgende allgemeine Formel (II)
gekennzeichnet ist:



worin bedeuten:

R₁, R₂, R₃: H oder Alkylreste, insbesondere Methylreste

R₄, R₅ : Alkylreste, insbesondere Methylreste,

Siliziumeinheiten, z.B. Siloxane

R₆ : Alkylrest, insbesondere tert-Butylrest

R₇ : H oder Alkylrest, insbesondere Methylrest,

wobei R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ gleich oder verschieden sein
können.

4. Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass mindestens ein Alkylrest eine Kettenlänge von C₁ bis C₈ aufweist.

- 5 5. Polymerisierbare Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Polymerisierung Monomere nach Anspruch 1 und / oder andere Monomere, insbesondere Maleinsäureanhydrid, Styrol, p-Hydroxystyrol, Methacrylsäure enthalten sind.
- 10 6. Polymer hergestellt durch Polymerisation einer der Zusammensetzungen nach Anspruch 1 bis 5.
- 15 7. Resist gekennzeichnet durch einen Anteil zwischen 2 und 30% an Polymer nach Anspruch 6, einem Anteil Lösungsmittel zwischen 70 und 98 % und einem Anteil Fotosäurebildner von 0,1 bis 10 %.
- 20 8. Resist nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch einen Anteil an Methoxypropylacetat, Ethylacetat, Ethyllactat, Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton und / oder Methyläthylketon als Lösungsmittel.
- 5 9. Resist nach Anspruch 7 oder 8, gekennzeichnet durch einen Anteil an Crivello-Salz, Triphenylsulfoniumsulfonat, Diphenyliodoniumsulfonat, Phthalimidosulfonat und / oder ortho-Nitrobenzylsulfonat als Fotosäurebildner.
10. Resist nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9 zur Verwendung in einem Elektronenstrahlschreibverfahren.
- 30 11. Lithographieverfahren zur Herstellung einer Struktur auf einem Substrat, insbesondere einer Struktur für eine Lithographiemaske für die Herstellung von Halbleiterbauelementen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Resist nach einem der Ansprüche 7 bis 9 verwendet wird.

11

12. Lithographieverfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass

5 a) ein Maskenblank mit einem Resist nach Anspruch 9 belackt wird,

b) Beschreiben des Resists mit einem Laser- und / oder Elektronenstrahlschreiber,

10 c) Entwicklung der durch das Beschreiben erzeugten Struktur im Resist,

d) Trockenätzen des Maskenblanks.

15 13. Lithographieverfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Beschreiben des Resists ein Heizschritt durchgeführt wird.

20 14. Lithographieverfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklung mit einem wässrigen alkalischen Entwickler, insbesondere einer 2,38-%igen wässrigen Tetramethylammoniumhydroxidlösung oder einem TMAH-Entwickler erfolgt.

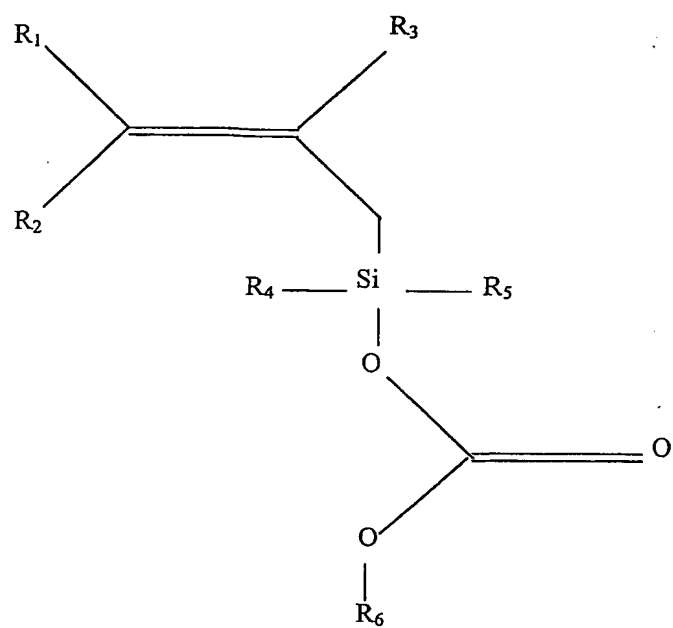
Zusammenfassung

Polymerisierbare Zusammensetzung, Resist und

5 Lithographieverfahren.

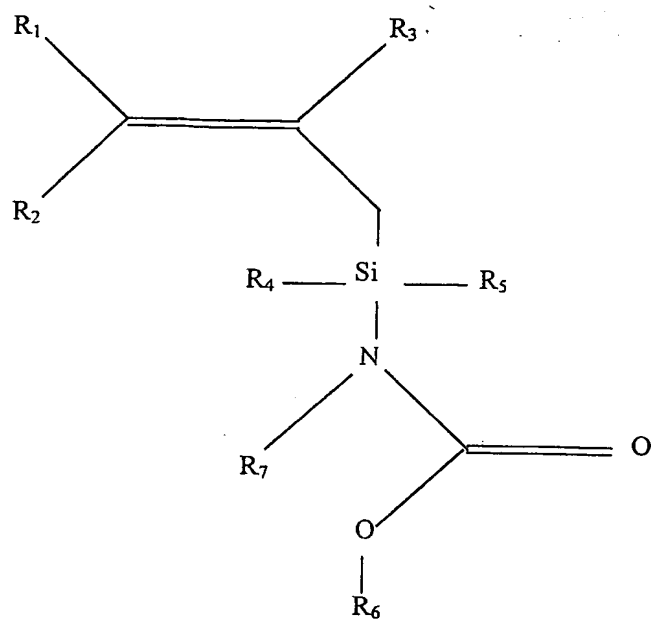
Die Erfindung betrifft eine polymerisierbare Zusammensetzung zur Herstellung eines Resists, enthaltend mindestens ein ungesättigtes, polymerisierbares Monomer (I, II) mit
10 mindestens einem Siliziumatom und mindestens einer Carbonylgruppe. Die Erfindung betrifft auch ein Resist hergestellt durch Polymerisation der Zusammensetzungen und Lithographieverfahren.

Fig. 1



(I)

Fig. 2



(II)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.